



La(FexSi_{1-x})₁₃磁気熱量化合物における遍歴電子メ タ磁性転移の動力学特性

著者	矢子 ひとみ
号	57
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4818号
URL	http://hdl.handle.net/10097/61715

氏 名	や こ 矢 子 ひとみ
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成25年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学専攻
学 位 論 文 題 目	La(Fe _x Si _{1-x}) ₁₃ 磁気熱量化合物における遍歴電子メタ磁性転移の 動力学特性
指 導 教 員	東北大学教授 新田 淳作
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 新田 淳作 東北大学教授 高梨 弘毅 東北大学教授 貝沼 亮介 東北大学准教授 藤田 麻哉

論文内容要旨

近年、科学技術において省エネルギーかつ低環境負荷が強く求められている。現代社会において、冷蔵庫やエアコンなどの低温を生成する冷凍技術は日常生活において必要不可欠であり、気体冷凍技術が広く社会に浸透している。気体冷凍においては、冷却媒体の圧縮および膨張に伴う気化熱を用いて冷凍を行う。冷却媒体にはフロンガスや代替フロンガスが用いられており、オゾン層破壊や温暖化ガスとして作用するため環境破壊につながる深刻な問題となっている。このような問題を克服できる冷凍技術として、磁気冷凍技術が注目を集めている。磁気冷凍では磁性体への磁場印加および除去に伴う相転移に由来するエントロピー変化による熱移動、すなわち磁気熱量効果を応用して低温を生成する。冷凍効率が高く、圧縮機が不要であることから省エネルギーの観点からも利点がある。さらに、冷却媒体に固体の磁性体(磁気冷凍材料)を用いているため気体冷凍のような問題は生じず、環境に配慮した冷凍方式である。

磁気冷凍材料の中でも実用化に近い La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ 化合物は、キュリー温度 T_C が 200 K 程度であり、 T_C 直上において永久磁石程度の磁場印加により常磁性状態 (PM) から強磁性状態 (FM) への 1 次相転移である遍歴電子メタ磁性転移を発現し、転移に伴い巨大磁気熱量効果が生じる。さらに、本化合物は水素吸収により T_C を室温近傍まで上昇・制御することが可能であることから、室温磁気冷凍材料としても注目されている。磁気冷凍技術における磁場の印加および除去のサイクルは 1~10 Hz 程度が実用的であることから磁気冷凍材料には 10 ms 程度の相転移速度が求められる。しかし、従来の磁気冷凍材料の研究においては熱力学に基づいた議論がなされており、そのほとんどが静的物性変化における磁気熱量効果の議論である。本研究は 1 次相転移を示す遍歴電子メタ磁性転移を核生成・成長に着目した動力的な観点から解明することを目指したものである。本論文はこれらの研究成果をまとめたものであり、全 7 章より成る。

第 1 章は緒言であり、本論文の背景および目的を述べている。1 次相転移は有限時間で生じる現象であり、1 次相転移が核生成・成長と共に進行する場合、相転移速度は駆動力と界面の移動度の積で表される。相転移の駆動力は自由エネルギー差であり、移動度は界面の状態が決まる。La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ 化合物の場合、相転移に伴い等方的な体積変化は現れるが構造転移は生じない。そのため、従来の核生成・成長概念である界面近傍における原子の再配列が律速過程となり転移が進行するモデルとは異なることが予想される。最近、分子動力学シミュレーションにより、長距離相互作用を示す系において臨界核の大きさが全系の大きさに比例し、生成核が巨視的に生じることが報告された。このような核生成はマクロスコピック核生成と呼ばれ、従来の核生成・成長とは異なる新しい概念である。La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ 化合物の場合、磁気相転移に伴う双極子相互作用が長距離相互作用として相転移進行に影響をおよぼすことが考えられる。本研究では、La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ 化合物における相転移挙動を核生成・成長に伴う磁化の時間変化に着目して動力的な観点より解明することを目指している。

第 2 章は実験方法として測定に用いた試料の作製方法ならびに磁化測定手法について説明している。本研究において作製した試料は La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ ($x = 0.88, 0.885$) 化合物、La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃H_{1.0} 化合物、La(Fe_{0.88}Si_{0.12-y}

$\text{Al}_y)_{13}$ ($y = 0.01, 0.02, 0.03$) 化合物ならびに $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.10}\text{Al}_{0.02})_{13}$ 化合物である。作製した試料は、 NaZn_{13} 構造を有しており、遍歴電子メタ磁性転移が出現することを確認している。PM-FM 間の相転移過程を評価するためには、試料が確実に PM および FM を示した状態で磁化の時間変化を測定する必要がある。昇磁過程である PM から FM への転移過程の場合、各設定磁場下における測定の前に無磁場で 20 秒程度待機させてから設定磁場を印加し、1200 秒程度の測定を行った。測定終了後、再度無磁場で 20 秒程度保持した後、次の設定磁場下における測定を行った。また、減磁過程である FM から PM への転移過程の場合、作製した試料が FM を示す 2 T 程度の磁場を印加した状態で 20 秒保持した後、設定磁場を印加して測定を行った。各設定磁場における測定終了後、再度 2 T の磁場印加を印加することで試料を FM にした。このように、設定磁場を立て続けに印加することを避けることにより直前に印加した磁場の影響を排除している。

第 3 章は相転移進行に対する印加磁場の大きさおよび測定温度の影響に着目した評価を行っている。図 1 に 200 K における $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ 化合物の昇磁過程での磁化の時間変化を示す。PM から FM への転移は磁化曲線より求めた転移磁場以上の磁場印加により完了することを見出した。図 1 の内挿図に各設定磁場下における PM-FM 間の M 変化より求めた転移率の時間変化を示す。転移率は時間の経過と共に S 字型を示しながら増大する。さらに、相転移率が印加磁場の大きさに依らずほぼ 1 つの線に収束することから、相転移速度の磁場依存性はほとんど表れていない。また、収束した値に Johnson-Mehl-Avrami モデルを用いて相転移時間を評価した結果、500 秒程度であることが分かった。次に、測定温度の上昇に伴う M の時間変化を検討した結果、温度上昇と共に転移磁場近傍において転移の停滞が出現した。このような場合、転移を完了させるためには、より大きな磁場を印加しなければならない。そして、熱活性の寄与を考察するために $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ 化合物と T_C を上昇させた $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}$

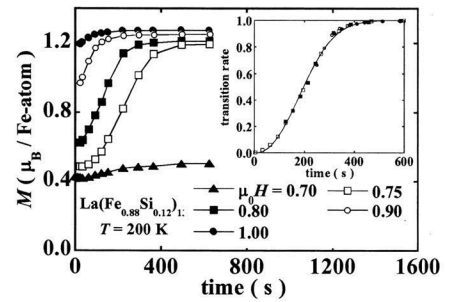


図 1
200 K における磁化の時間変化。内挿図は Johnson-Mehl-Avrami モデルを用いた転移率の時間変化。

$\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.0}$ 化合物について磁化の時間変化を比較した。測定温度の上昇により相転移時間は長くなるが、活性過程による相転移時間の短縮は生じなかった。したがって、本章では相転移進行速度が相転移時の M 変化に相当する潜熱の温度変化を反映することを見出した。

第 4 章では、第 3 章において観測された転移の停滞について、PM 中に FM 核が生成・成長するに連れて生成核界面における双極子相互作用や生成相に由来する反磁場効果の観点から相転移進行に対する影響の検討を行うために、試料への磁場印加方向を調整することにより反磁場効果の大きさを変化させている。測定温度を保持した状態で反磁場効果を増大させることにより、相転移の停滞範囲が増大したことから、反磁場効果にも時間変化が生じることになる。外部磁場 $\mu_0 H_{\text{ex}}$ 、反磁場 $N_d M$ 、内部磁場 $\mu_0 H_{\text{in}}$ との関係を示した模式図を図 2 に示す。このとき、 N_d は反磁場係数である。転移の完了には、反磁場補正した転移磁場よりも $\mu_0 H_{\text{in}}$ が大きい必要がある。本化合物においては、試料形状に由来する試料固有の反磁場効果に加え、相転移の進行に連れて生成相に由来する反磁場効果が増大する。つまり、生成相の反磁場が自身の転移進行を阻害している。このような変化は構造転移のような短距離相互作用を示す従来の概念とは異なり、磁気相転移に伴う核生成・成長挙動はマクロスコピック核生成という新しい概念に相当すると考えられる。本章では相転移進行への双極子相互作用がおよぼす影響を示した。

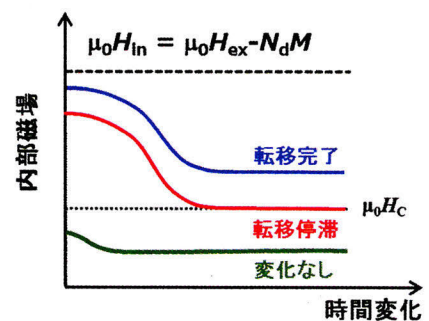


図 2
内部磁場 $\mu_0 H_{\text{in}}$ 、外部磁場 $\mu_0 H_{\text{ex}}$ 、反磁場 $N_d M$ の時間変化の模式図

第5章では $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物における転移履歴損失 E_h を核生成・成長に由来する動的な転移履歴と材料固有の電子構造に起因する静的転移履歴に分離し、その大きさを評価している。 E_h を磁化曲線の昇磁過程および減磁過程で囲まれた面積と定義し、その時間変化を考察した結果、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ 化合物において磁化曲線の転移履歴も時間依存性を示し、長時間後には電子構造に由来する静的な値に漸近する。 E_h は 500 秒程度で漸近し、静的な E_h は $t=0$ 秒に対する E_h の 4% 程度であった。さらに、Fe 濃度をわずかに増大させた $\text{La}(\text{Fe}_{0.885}\text{Si}_{0.115})_{13}$ 化合物の場合、 E_h が漸近するまでの時間は 240 秒程度であり、 $x=0.88$ の半分程度まで低減する。このとき、静的な E_h は $t=0$ 秒における E_h の 50% 程度を占める。つまり、 x の増加と共に電子構造に由来するエネルギー障壁が増大し、静的な E_h は顕著に増加する。エネルギー障壁の増加により熱活性が抑制されるため転移が明瞭化し、転移に伴う M 変化の正味も大きくなる。このため、駆動力が増大して転移過程が速くなり、 E_h の動的低減も短時間で進行することを見出した。また、磁気熱量効果の大きさを表す指標の 1 つである等温磁気エントロピー変化 ΔS_m の時間特性を検討した結果、 ΔS_m は時間の経過に依らず、同程度の値を示す。したがって、本章では反磁場効果や E_h を用いてより効率的な冷凍サイクルを議論するための指針を示している。

第6章では磁気冷凍材料の低履歴損失を実現するために部分置換を行い磁気特性および E_h の時間変化を検討している。 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ 化合物の場合、Si サイトの Al 部分置換により E_h および ΔS_m の低減が生じるため、 E_h の低減を保持した状態で ΔS_m の増大を実現するために磁気体積効果に着目した。はじめに、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12-y}\text{Al}_y)_{13}$ 化合物において磁気体積効果の有効性を示すために静水圧下における静的な磁気特性を評価した。印加圧力の増大と共に T_C における急峻な M 変化が出現したが、転移履歴の急激な増大は生じない。したがって、希土類元素置換に伴う磁気体積効果に期待が持てる。Pr-Al 複合部分置換後の磁気特性より、遍歴電子メタ磁性転移の出現を保持した状態で E_h の低減を確認している。また、複合部分置換後により E_h が大幅に低減するため電子構造由来の E_h は全体の 2% 程度まで低減した。さらに本章では、複合部分置換した試料についても E_h の時間変化を考察し、 E_h が 240 秒程度で漸近することを見出した。漸近時間は $x=0.885$ と同程度であり、動的な E_h が短時間のうちに出現したことを意味する。しかし、 E_h の大きさは複合部分置換した試料の方が圧倒的に小さいことから、 E_h の低減ならびに転移過程の短縮化には複合部分置換が有効であることを示しており、より高効率な磁気冷凍材料の設計に関して知見を与えるものである。

第7章は総括であり、本論文の結果と今後の展望を述べている。 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物は Fe 濃度の変化や部分置換に依らず、遍歴電子メタ磁性転移に伴い構造転移は生じないが 1% 程度の等方的な体積変化が出現する。本研究において作製した試料は、同程度の体積変化を示すが、相転移進行速度や E_h の大きさにばらつきが現れた。これは、相転移進行時の核生成・成長が体積変化に依るものではなく、各試料の電子構造や双極子相互作用により進行していることに起因すると考えられる。また、反磁場効果の変化に伴う磁化の時間変化を評価することにより、生成相の核生成・成長による反磁場効果に時間変化が生じ、自分自身の相転移進行を阻害することを見出した。このような相転移挙動は、従来のような生成相界面に着目した概念とは異なるものであり、マクロスコピック核生成に相当する。

以上要するに本論文は、遍歴電子メタ磁性転移の核生成・成長に伴う磁化の変化を用いて等温状態における相転移挙動の考察に成功した。遍歴電子メタ磁性転移に伴う相転移進行には生成相の核生成・成長に由来する双極子相互作用が大きく関わっており、磁気相転移に伴う核生成・成長がマクロスコピック核生成の概念に相当することを見出した。また、反磁場効果が大きい場合、動的な E_h の低減が短時間で生じることや ΔS_m が時間変化を示さないことから、磁気冷凍材料の形状に関して知見を与えるものである。本研究より得られた知見は、磁気冷凍技術の分野において磁気冷凍材料の設計および開発に指針を与えると共に、磁気冷凍技術の実現につながるものであり材料物性学の発展に寄与するところが多い。

論文審査結果の要旨

近年、科学技術には省エネルギーおよび低環境負荷が求められている。環境調和型の低温生成技術である磁気冷凍技術の実用化に期待がもたれているが、従来の磁気冷凍材料の研究においては熱力学に基づいており、そのほとんどが静的物性変化における磁気熱量効果の議論であるため、実用化のためには相転移に伴う動的挙動を解明することが重要である。本研究は磁気冷凍材料 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物の示す遍歴電子メタ磁性転移を核生成・成長に着目した動力的な観点から解明することを目指したものである。本論文はこれらの研究成果をまとめたものであり、全7章よりなる。

第1章は諸言であり、本論文の背景および目的を述べている。

第2章は実験方法として測定に用いた試料の作製方法ならびに磁化測定手法について説明している。

第3章は相転移進行に対する印加磁場の大きさおよび測定温度の影響を磁化の変化に着目して評価している。磁化の時間変化より、相転移進行速度は印加磁場の大きさに依存しないことを示すと共に Johnson-Mehl-Avrami モデルを用いて相転移時間算出に成功している。また、熱活性の寄与を考察した結果、本章では相転移進行速度が相転移時の磁化変化の温度変化を反映することを見出した。

第4章は相転移進行に対する双極子相互作用の影響を検証している。試料形状および生成相に由来する反磁場をそれぞれ算出し、両者と内部磁場の関係により相転移挙動が変化することを示した。その結果、本章では相転移挙動の動的な解明に成功すると共に、磁気相転移に伴う核生成・成長は従来の核生成・成長モデルとは異なるマクロスコピック核生成という新しい概念に相当することを見出した。

第5章は $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物における転移履歴損失を核生成・成長に由来する動的な転移履歴と材料固有の電子構造に起因する静的転移履歴に分離し、その大きさを評価している。本章では、反磁場効果の増大による転移履歴損失の低減や Fe 濃度の増加により転移過程が速まることを示した。

第6章は磁気冷凍材料の低履歴損失を実現するために部分置換を行い磁気特性および転移履歴損失の時間変化を検討している。Pr-Al 複合部分置換による遍歴電子メタ磁性転移の出現を保持した状態で転移履歴の低減に成功した。また、複合部分置換により転移履歴が大幅に低減し、電子構造由来の転移履歴損失は全体の 2% 程度であった。さらに本章では、複合部分置換後、動的な履歴損失が短時間のうちに出現したことから、転移履歴損失の低減ならびに転移過程の短縮化には複合部分置換が有効であることを示しており、より高効率な磁気冷凍材料の設計に関して知見を与えるものである。

第7章は総括であり、本論文の結果と今後の展望を述べている。

以上要するに本論文は、遍歴電子メタ磁性転移の核生成・成長に伴う磁化の変化を用いて等温状態における相転移挙動の考察に成功した。相転移進行には生成相の核生成・成長に由来する双極子相互作用が大きく関わっており、磁気相転移に伴う核生成・成長がマクロスコピック核生成の概念に相当することを見出した。これらの知見は、磁気冷凍技術の分野において磁気冷凍材料の設計および開発に指針を与えると共に、磁気冷凍技術の実現につながるものであり材料物性学の発展に寄与するところ大きい。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。